

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

19 90

№6

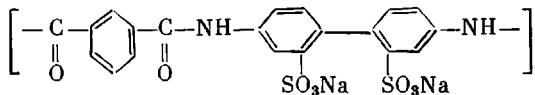
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64.539. 199:532,77

© 1990 г. Ю. Э. Кирш, Ю. А. Федотов, Н. Н. Иудина,
Е. Е. Каталевский

О КОНФОРМАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

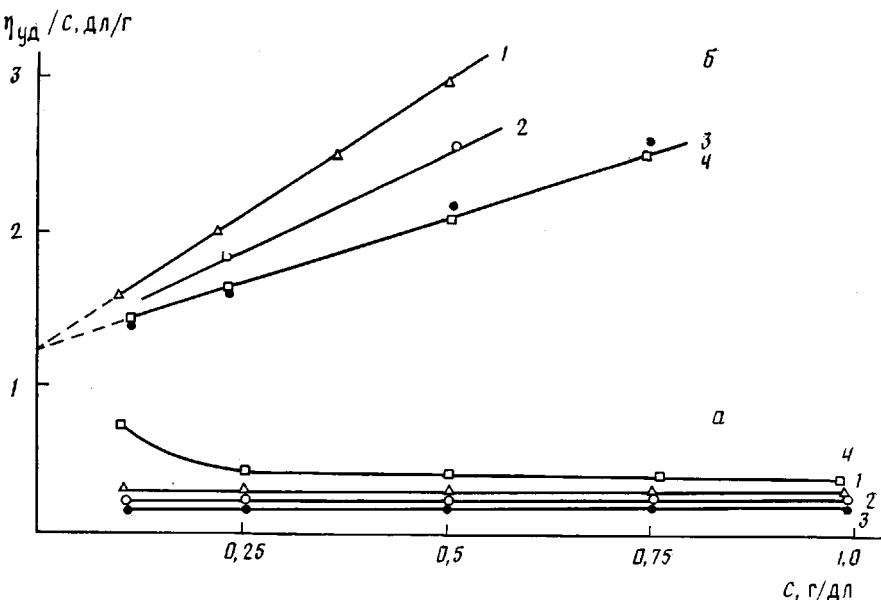
На примере сульфосодержащих ароматических ПА строения прове-



дено сопоставление гидродинамических свойств в водном растворе макромолекул, синтезированных путем реакции хлорангидридов изо- и терефталевой кислот и 4,4'-диаминофенил-2,2'-дисульфоната натрия (ПА-І из изофталевой и ПА-ІІ из терефталевой кислот).

Обнаружены значительные различия (рисунок) как в значениях приведенной вязкости η_{ud}/c и характеристической вязкости $[\eta]$, так и в характере зависимости η_{ud}/c от c (c — концентрация полимера в г/дл) для ПА-І и ПА-ІІ с близкими ММ (M_n ПА-І и ПА-ІІ составляет 8800 и 7400 соответственно). Для ПА-І в водном растворе наблюдается полиэлектролитный эффект, тогда как в случае ПА-ІІ вид зависимости η_{ud}/c от c характерен для незаряженных макромолекул. Введение соли (0,4 моль/л) для ПА-І вызывает спрямление зависимости η_{ud}/c от c . Значение $[\eta]$ в присутствии соли для ПА-ІІ заметно (в 4—5 раз) превышает таковые для ПА-І. Был определен параметр α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, который в водно-солевом растворе (0,4 м.) оказался равным 0,92 для ПА-І и 1,3 для ПА-ІІ. Величина параметра α для ПА-ІІ указывает, что конформация макромолекул приближается к стержнеобразной (для палочкообразной макромолекулы $\alpha=1,75$). Об этом также свидетельствует отсутствие полиэлектролитного эффекта: при такой конформации заряженные группы находятся в цепи на значительном удалении и практически не взаимодействуют друг с другом. Из величины α для ПА-І можно заключить, что его макромолекулы находятся в конформации сильно вытянутого клубка, размеры которого уменьшаются при введении соли, что характерно для гибкоцепных полиэлектролитов.

Необычное влияние соли на раствор ПА-ІІ, выражющееся в увеличении угла наклона прямой η_{ud}/c от c и в его зависимости от природы соли, может быть связано с различной гидратацией заряженных групп стержнеобразной макромолекулы в присутствии разных солей.



Зависимость приведенной вязкости ПА-І (а) и ПА-ІІ (б) от концентрации полимеров в воде в присутствии NaCl (1), KCl (2), LiCl (3) и в отсутствие соли (4)

Таким образом, путем изменения положения заместителей в бензольном кольце фталевых кислот создается возможность направленного регулирования конформационного состояния полиэлектролитных молекул. Впервые обнаружен водорастворимый синтетический ПА с заряженными группами, конформация которого в воде приближается к стержнеобразной, установленной ранее лишь для полипептидов со спиральной структурой.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
12.12.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. М. Ю. Заремский, С. М. Мельников, А. В. Оленин,
С. И. Кучанов, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов,
В. Б. Голубев, В. А. Кабанов

ОБ ОТСУТСТВИИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ИНИФЕРТЕРОВ

При радикальной гомополимеризации стирола и ММА в присутствии тетраэтилтиурамдисульфида гель-эффект в области глубоких конверсий практически отсутствует.

Известно, что радикальная полимеризация в присутствии традиционных инициаторов сопровождается автоускорением (гель-эффект). На практике это может приводить к локальным перегревам в системе, к заметному уширению ММР полимера, что отрицательно сказывается на его свойствах [1].

В последнее время предложен новый тип радикальных инициаторов, так называемых инифтертов, в присутствии которых реакция обрыва цепи становится обратимой, т. е. процесс удлинения каждого макрора-